

特 許 庁

特 許 公 報

特許出願公告

昭 43-805

公告 昭 43. 1. 12

(全2頁)

14 F 11 (16 B 21)
 (14 F 21)
 (14 F 31)
 (13 F 13)

JAPAN
 GROUP
 CLASS

110

23

塩素、臭素またはヨウ素の製造法

特 願 昭 40-23218
 出 願 日 昭 40.4.21
 優先権主張 1964.4.23 (オランダ国)
 6404460
 発 明 者 ジャン・ヘームスチルク
 オランダ国アムステルダム・パート
 トウイスウエヒ3
 同 ヨハネス・クリスチヤン・マリヌ
 ス・ストウイヴェル
 同 所
 出 願 人 シエル・インターナシヨネイル・
 リサーチ・マチヤンビー・エヌ・
 ウイ
 オランダ国ハーグ・カレル・ウア
 ン・ピラント・ラーン30
 代 表 者 ダニエル・アントニー・ウアス
 代 理 人 弁理士 川原田幸 外1名

発明の詳細な説明

本発明は塩素、臭素またはヨウ素と水素との化合物からの塩素、臭素またはヨウ素の製造方法に関する。本発明は塩化水素からの塩素の製造に特に重要な意義を有する。

ハロゲン化水素化合物からハロゲンを製造する公知の技術の一つは、上記化合物を酸素または酸素含有ガスと混合して触媒と接触させることである。旧来のデーコン法においては触媒として銅化合物が用いられた。それ以来この酸化反応の触媒として他の金属の化合物もまた提案された。一般に、これらの公知の方法における転化率は平衡状態に相当するものよりも明らかに低いものとなっている。銅、希土類元素およびアルカリ金属の化合物の組合せを適用することにより改善がなされたのは最近のことである。

塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素の気相酸化においてルテニウム化合物が非常に有効な触媒であることがこの度発見された。この触媒を用いると比較的低温度で平衡に達し得る。

本発明は、ハロゲン化水素および酸素を含有するガス混合物を触媒と接触せしめる対応するハロ

ゲン化水素からの塩素、臭素および(または)ヨウ素の製造方法において、1種またはそれ以上のルテニウム化合物や触媒として使用することを特徴とする方法に関するものであると定義することができる。

非常に好適なルテニウム化合物は三塩化ルテニウムである。塩化水素の酸化においては、250℃～500℃の温度が用いられる。特に好適な温度は325～400℃であるが、本方法は400℃以上においても非常によく実施できる。

本発明による方法においては、大気圧の圧力が非常に満足すべきものであることが判つた。圧力増加は、平衡をハロゲンと水の方へ移動させるので好ましい。一般に、操作圧力は1ないし5気圧(絶対圧)の範囲を出ないであろうが、原則的には反応はより高い圧力またはより低い圧力、たとえば0.1ないし100気圧(絶対圧)で進行しうる。

ルテニウム化合物は担体上に支持させるのが好ましい。通常の担体は良い結果を与える。適当な担体の例はシリカゲル、酸化アルミニウム、軽石および製陶材料である。触媒中のルテニウムの量は、金属として計算して該金属および担体の合計に対して一般に0.1ないし15重量%である。

本発明の触媒は固定床および流動床のいずれにおいても使用できる。

酸化は気体酸素によつて行われる。通常、気体ハロゲン化水素は空気と混合される。しかしながら、空気のはかに他の酸素含有ガスもまた純酸素と同様に一般に使用できる。

ハロゲン化水素の酸素に対する比は確かに化学量論的な比でよい。しかし、所望ならば化学量論的な比でなくともよく、ハロゲン化水素対酸素の比がたとえば化学量論比の5倍ないしこの比の5分の1の間であるような混合物を触媒上に通すことができる。

触媒は慣用の方法で担体上に支持される。非常に好適な方法は、担体物質によつてちようど吸収されるような量のルテニウム化合物水溶液を担体と混合するような方法である。この方法では、触媒は担体上に一様に分布され、一方残留溶液は分離する必要はない。溶液の濃度はルテニウム対担体の所望の比が得られるように選択される。

出発物質として使用されるガス混合物は1種以

上の炭化水素を含有してもよく、その場合にはこれらの炭化水素は生成したハロゲンと反応する。このようにして、ハロゲンを不飽和脂肪族炭化水素に付加することができ、またハロゲンを飽和脂肪族または環状脂肪族炭化水素ならびに芳香族炭化水素中の水素原子と置換することができる。これらの場合においては、炭化水素の存在しない場合よりも明らかに低い温度においてさえもハロゲン化水素の高い転化率が得て得られる。適当な温度はしばしば100℃と300℃の間である。

実施例

触媒の調製

担体として次のような性質を有するシリカが使用された。

表面積	292 m ² /g
気孔率	0.67 ml/g
平均孔径	91.4 Å
ナトリウム含有量	0.13 %
鉄含有量	0.11 %

担体は500℃で2時間乾燥され、次いで三塩化ルテニウムの溶液に浸された。含浸された担体は100℃で乾燥され、最後に250℃の空気流中で3時間加熱された。

三塩化ルテニウム溶液の濃度は種々の実験において異つたルテニウム含有量を有する触媒を得るた

めに換えられた。ルテニウム含有量は金属および担体の合計に対する金属の重量%で計算された。塩素の製造

塩化水素ガスおよび空気を化学量論的比で毎時触媒1kg当りHCl 160 lの割合で大気圧にて触媒上を通した。触媒中のルテニウムの百分比および温度を変えた。

次の表は転化率および比較のための平衡状態における値を示す。

表

温度℃ Ru. %	300	325	350
5.00	—	40	56
8.21	44	66	76
12.91	46	67	79
平 衡	85	82	79.5

特許請求の範囲

1 ハロゲン化水素および酸素を含有するガス混合物を高温において触媒と接触せしめる対応するハロゲン化水素からの塩素、臭素および(または)ヨウ素の製造方法において、触媒として1種またはそれ以上のルテニウム化合物を使用することを特徴とする方法。